

学校编码: 10384  
学号: 20520060153265

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

锰酸锂与氟化碳阴极材料的制备及电化学性能研究

**Synthesis and electrochemical properties of lithium  
manganese oxides and fluorinated carbon as cathode  
materials**

岳红军

指导教师姓名: 杨勇 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 8 月

论文答辩时间: 2011 年 9 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 8 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 目 录

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 锂离子电池简介.....	1
1.1.1 锂离子电池的发展 .....	1
1.1.2 锂离子电池工作原理.....	3
1.1.3 锂离子电池优缺点.....	3
1.2 锂离子电池材料研究进展.....	5
1.2.1 负极材料.....	5
1.2.2 电解液.....	7
1.2.2.1 有机溶剂 .....	7
1.2.2.2 电解质锂盐.....	8
1.2.3 正极材料.....	9
1.2.3.1 氧化物.....	9
1.2.3.1.1 层状氧化物.....	9
1.2.3.1.2 岩盐相 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	12
1.2.3.1.3 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	15
1.2.3.2 聚阴离子化合物.....	18
1.2.3.3 硫化物.....	22
1.2.3.4 氟化物.....	22
1.2.3.4.1 金属氟化物.....	22
1.2.3.4.2 氟化碳.....	24
1.3 本文研究目的及主要内容.....	26
参考文献.....	27
第二章 实验和仪器方法.....	41
2.1 主要化学试剂.....	41

<b>2.2 材料的合成</b>	<b>41</b>
<b>2.3 仪器和方法</b>	<b>41</b>
2.3.1 气相合成氟化碳装置	41
2.3.2 X-射线粉末晶体衍射技术(XRD)	42
2.3.3 碳元素和氢元素含量测定	43
2.3.4 组成及价态测定	43
2.3.4.1 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)	43
2.3.4.2 样品中锰元素价态测定	43
2.3.4.3 X-射线能量色散谱(EDS)	44
2.3.5 扫描电子显微技术(SEM)	45
2.3.6 透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)	45
2.3.7 傅里叶变换红外光谱技术(FTIR)	46
2.3.8 拉曼光谱技术	47
2.3.9 X-射线光电子能谱技术(XPS)	47
2.3.10 固体核磁共振谱技术(SS-NMR)	48
2.3.11 热分析技术	48
<b>2.4 电极材料电化学性能测试</b>	<b>49</b>
2.4.1 电极制备	49
2.4.2 电池组装	50
2.4.3 充放电测试	51
2.4.4 循环伏安测试	51
<b>参考文献</b>	<b>52</b>
<b>第三章 尖晶石<math>\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}</math>复合材料的水热合成与表征</b>	<b>53</b>
<b>3.1 引言</b>	<b>53</b>
<b>3.2 实验条件</b>	<b>53</b>
3.2.1 非晶态 $\text{MnO}_2/\text{C}$ 复合材料制备	53
3.2.2 热处理非晶态 $\text{MnO}_2/\text{C}$ 复合材料	53
3.2.3 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料制备	54
3.2.4 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料固相法制备	54
<b>3.3 结果和讨论</b>	<b>54</b>
3.3.1 前驱体 $\text{MO}/\text{C}$ 合成及反应机理研究	54

3.3.2 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C复合材料制备.....	56
3.3.3 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C复合材料结构形貌表征.....	58
3.3.4 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C复合材料热稳定性能研究.....	59
3.3.5 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C复合材料电化学性能研究.....	61
<b>3.4 本章小结.....</b>	<b>64</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>65</b>
<b>第四章 岩盐相Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>的水热合成与表征.....</b>	<b>69</b>
<b>4.1 引言.....</b>	<b>69</b>
<b>4.2 实验条件.....</b>	<b>70</b>
4.2.1 非晶态 MnOOH 制备.....	70
4.2.2 Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> 水热合成.....	70
4.2.3 热处理实验.....	70
<b>4.3 结果及讨论.....</b>	<b>70</b>
4.3.1 Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> 材料制备.....	70
4.3.2 Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> 电化学性能表征.....	75
4.3.3 热处理对Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> 材料影响.....	79
<b>4.4 本章小结.....</b>	<b>82</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>83</b>
<b>第五章 氟化多壁碳纳米管的合成与表征.....</b>	<b>87</b>
<b>5.1 引言.....</b>	<b>87</b>
<b>5.2 实验条件.....</b>	<b>87</b>
5.2.1 氟化碳纳米管制备.....	88
<b>5.3 结果及讨论.....</b>	<b>88</b>
5.3.1 氟化条件研究.....	88
5.3.2 氟碳比例确定.....	89
5.3.3 SEM 表征结果.....	91
5.3.4 TEM 表征结果.....	93
5.3.5 红外表征结果.....	96
5.3.6 拉曼表征结果.....	96
5.3.7 <sup>19</sup> F SS-NMR表征结果.....	97
5.3.8 电化学性能测试结果.....	98

5.3.9 可充性研究结果.....	104
<b>5.4 本章小结.....</b>	<b>111</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>112</b>
<b>第六章 氟化石墨微片的合成与表征.....</b>	<b>113</b>
6.1 引言.....	113
6.2 实验条件.....	113
6.2.1 氟化石墨微片制备.....	113
6.3 结果及讨论.....	113
6.3.1 氟化条件研究.....	113
6.3.2 氟碳比例确定.....	115
6.3.3 SEM 表征结果.....	117
6.3.4 TEM 表征结果.....	119
6.3.5 红外表征结果.....	123
6.3.6 拉曼表征结果.....	124
6.3.7 $^{19}\text{F}$ SS-NMR 表征结果.....	125
6.3.8 电化学性能测试结果.....	126
6.3.9 可充性研究结果.....	131
6.4 本章小结.....	137
参考文献.....	138
<b>第七章 论文的总结与展望.....</b>	<b>139</b>
<b>攻读博士学位期间发表的文章.....</b>	<b>143</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>145</b>

## TABLE OF CONTENT

<b>ABSTRACT IN CHINESE.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT IN ENGLISH.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1. Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1. 1 Introduction to the Li-ion batteries.....</b>	<b>1</b>
1. 1. 1 History of Li-ion batteries.....	1
1. 1. 2 Working mechanism of Li-ion batteries.....	3
1. 1. 3 Characteristic of Li-ion batteries.....	3
<b>1. 2 Investigation development of Li-ion batteries.....</b>	<b>5</b>
1. 2. 1 Anode materials.....	5
1. 2. 2 Electrolyte.....	7
1. 2. 2. 1 Organic solvent.....	7
1. 2. 2. 2 Lithium salt.....	8
1. 2. 3 Cathode materials.....	9
1. 2. 3. 1 Oxide materials.....	9
1. 2. 3. 1. 1 Layered oxide materials.....	9
1. 2. 3. 1. 2 Rock-salt $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	12
1. 2. 3. 1. 3 Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	15
1. 2. 3. 2 Poly-anion cathode materials.....	18
1. 2. 3. 3 Sulfide materials.....	22
1. 2. 3. 4 Fluoride materials.....	22
1. 2. 3. 4. 1 Metal fluoride materials.....	22
1. 2. 3. 4. 2 Carbon fluoride materials.....	24
<b>1. 3 The purpose and content of the thesis.....</b>	<b>26</b>
<b>References.....</b>	<b>27</b>
<b>Chapter 2. Experiments, instruments and methodes.....</b>	<b>41</b>
<b>2. 1 Reagents.....</b>	<b>41</b>
<b>2. 2 Materials synthesis.....</b>	<b>41</b>



<b>2.3 Instruments and methods.....</b>	<b>41</b>
2.3.1 Equipment for preparation of carbon fluoride.....	41
2.3.2 X-ray diffraction (XRD).....	42
2.3.3 Analysis of carbon and hydrogen.....	43
2.3.4 Analysis of components and value state of materials.....	43
2.3.4.1 Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.....	43
2.3.4.2 Analysis of value state of Mn of the materials.....	43
2.3.4.3 Energy dispersive X-ray analysis (EDS).....	44
2.3.5 Scanning electron microscopy (SEM).....	45
2.3.6 Transmission electron microscopy(TEM) and high resolution(HRTEM).....	45
2.3.7 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	46
2.3.8 Raman spectroscopy.....	47
2.3.9 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	47
2.3.10 Solid state nuclear magnetic resonance (SS-NMR).....	48
2.3.11 Thermal analysis.....	48
<b>2.4 Test of electrochemical performances of electrode materials.....</b>	<b>49</b>
2.4.1 Preparation of electrodes.....	49
2.4.2 Assembly of coin cells.....	50
2.4.3 Charge/discharge tests.....	51
2.4.4 Cyclic voltammetry measurements.....	51
<b>References.....</b>	<b>52</b>
<b>Chapter 3. Synthesis and characterization of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C.....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Experimental section.....</b>	<b>53</b>
3.2.1 Synthesis of amorphous MnO <sub>2</sub> /C composites.....	53
3.2.2 Heat treatment of amorphous MnO <sub>2</sub> /C composites.....	53
3.2.3 Synthesis of LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C.....	54
3.2.4 Synthesis of LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> by solid-state reaction.....	54
<b>3.3 Results and discussion.....</b>	<b>54</b>
3.3.1 Synthesis and characterization of amorphous MnO <sub>2</sub> /C composites.....	54
3.3.2 Synthesis of LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C.....	56

3. 3. 3 Structure and morphological characterization of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ .....	58
3. 3. 4 Thermal stability of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ .....	59
3. 3. 5 Electrochemical performance of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ .....	61
<b>3. 4 Summary.....</b>	<b>64</b>
<b>References.....</b>	<b>65</b>
 <b>Chapter 4. Synthesis and characterization of rock-salt <math>\text{Li}_2\text{MnO}_3</math>.....</b>	<b>69</b>
<b>4. 1 Introduction.....</b>	<b>69</b>
<b>4. 2 Experimental section.....</b>	<b>70</b>
4. 2. 1 Synthesis of amorphous $\text{MnOOH}$ .....	70
4. 2. 2 Synthesis of $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	70
4. 2. 3 Heat treatment.....	70
<b>4. 3 Results and discussion.....</b>	<b>70</b>
4. 3. 1 Synthesis of $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	70
4. 3. 2 Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	75
4. 3. 3 Heat treatment of $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	79
<b>4. 4 Summary.....</b>	<b>82</b>
<b>References.....</b>	<b>83</b>
 <b>Chapter 5. Synthesis and characterization of fluorinated carbon nanotubes .....</b>	<b>87</b>
<b>5. 1 Introduction.....</b>	<b>87</b>
<b>5. 2 Experimental section.....</b>	<b>87</b>
5. 2. 1 Synthesis of fluorinated carbon nanotubes.....	88
<b>5. 3 Results and discussion.....</b>	<b>88</b>
5. 3. 1 Determination of temperatures and time for synthesis of fluorinated carbon nanotubes.....	88
5. 3. 2 Determination of F:C molar ratio.....	89
5. 3. 3 SEM analysis.....	91
5. 3. 4 TEM analysis.....	93
5. 3. 5 FTIR analysis.....	96
5. 3. 6 Raman analysis.....	96

5. 3. 7 $^{19}\text{F}$ SS-NMR analysis.....	97
5. 3. 8 Discharge performances.....	98
5. 3. 9 Discharge/Charge performances.....	104
<b>5. 4 Summary.....</b>	<b>111</b>
<b>References.....</b>	<b>112</b>
<b>Chapter 6. Synthesis and characterization of Fluorinated graphite microflake.....</b>	<b>113</b>
<b>6. 1 Introduction.....</b>	<b>113</b>
<b>6. 2 Experimental section.....</b>	<b>113</b>
6. 2. 1 Synthesis of fluorinated graphite microflake.....	113
<b>6. 3 Results and discussion.....</b>	<b>113</b>
6. 3. 1 Determination of temperatures and time for synthesis of fluorinated graphite microflake.....	113
6. 3. 2 Determination of F:C molar ratio.....	115
6. 3. 3 SEM analysis.....	117
6. 3. 4 TEM analysis.....	119
6. 3. 5 FTIR analysis.....	123
6. 3. 6 Raman analysis.....	124
6. 3. 7 $^{19}\text{F}$ SS-NMR analysis.....	125
6. 3. 8 Discharge performances.....	126
6. 3. 9 Discharge/Charge performances.....	131
<b>6. 4 Summary.....</b>	<b>137</b>
<b>References.....</b>	<b>138</b>
<b>Chapter 7. Conclusion.....</b>	<b>139</b>
<b>Publications.....</b>	<b>143</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>145</b>

## 摘要

锂离子电池因具有高比容量、高工作电压和长循环寿命等特征,已广泛运用于移动、便捷式电器,并向化学储能系统和电动汽车体系发展。目前锂离子电池正极材料以层状钴酸锂材料为主,但由于钴资源紧缺、大电流充放电和高温环境工作不安全等因素,研究开发新一代高性能正极材料已成为最近研究的迫切任务。锰基锂离子电池正极材料相比于钴基或镍基材料具有安全性好、环境友好和价格低廉等优点,是一种很有发展潜力的正极材料。另外,传统锂离子电池是基于Li离子在正负电极上的嵌入和脱出反应来实现能量的储存和释放,这种过程一般一摩尔活性物质只能实现一摩尔Li<sup>+</sup>的可逆脱嵌,这就制约了锂电池的比容量。为此,具有能够实现多个电子变价的转换反应机制的正极材料成为研究热点。本论文选择传统脱嵌式的锰酸锂材料和化学转换反应的氟化碳材料为研究内容,研究工作主要从以下几个方面展开:

本论文采用以KMnO<sub>4</sub>与乙炔黑反应制备前驱体MnO<sub>2</sub>/C复合材料,并对前驱体在0.1 M LiOH溶液中进行水热180 °C处理24 h,成功制备LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C复合材料。通过在氧气气氛下热处理MnO<sub>2</sub>/C复合材料,获得了空心状MnO<sub>2</sub>材料,通过SEM和TEM测试证明前驱体MnO<sub>2</sub>/C复合材料为MnO<sub>2</sub>在外、乙炔黑在内的核壳结构。对前驱体MnO<sub>2</sub>/C复合材料进行在不同LiOH浓度及不同反应温度条件下的水热反应,成功制备具有纳米结构碳包覆的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C复合材料,克服了LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在高温下容易被碳还原而不易进行碳包覆的困难。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C复合材料电化学性能表征证实了该材料具有与通过高温固相法制备的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有相似的循环伏安曲线。此复合材料具有优异的倍率性能,电流密度为2 A/g时,首次放电比容量达到83 mAh/g,经过200圈循环后容量保持率达到92%。

通过水热法成功制备质子取代的Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>材料,对其合成条件和化学式进行研究确认。结果表明,以MnOOH为前驱体、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>为氧化剂,在1.0 M LiOH条件下经过180 °C水热处理24 h制备的材料具有较好的电化学性能。在电流密度为20 mA/g、电压范围为4.8-2.0 V的条件下,能够获得257 mAh/g比容量,具有较好的电化学活性,但循环稳定性不够理想。为了提高材料的循环稳定性,对

材料进行高温热处理, 结果表明, 随着热处理温度的提高, 出现尖晶石相, 提高了材料的循环稳定性, 如热处理温度 700 °C 所制备的材料, 首次放电比容量 148 mAh/g, 并经过循环 15 圈后没有发生明显衰减。

设计和搭建高温氟化装置, 通过控制氟化温度和氟化时间成功制备不同氟碳比例的氟化多壁碳纳米管材料。对所合成的一系列材料进行 XRD、SEM、TEM、FTIR、Raman、 $^{13}\text{C}$  SS-NMR 和  $^{19}\text{F}$  SS-NMR 等表征。证明多壁碳纳米管材料的氟化机理是从碳管外侧向内侧逐渐氟化。随着氟化温度升高, 多壁碳纳米管碳层中的 C 由  $\text{sp}^2$  杂化向  $\text{sp}^3$  杂化转变, 并且碳层间距不断扩大, 由原始材料碳层间距 0.342 nm 增大到 0.590 nm, 同时 C-F 键能随着氟化温度增高逐渐增强。对不同氟化温度条件下合成的氟化多壁碳纳米管材料进行电化学放电性能测试, 其中氟碳比为 0.75 时, 材料具有最优比功率和比能量, 放电电流密度 4000 mA/g, 能够获得 1147 Wh/kg 高比能量和 8998 W/kg 高比功率。目前尚未见氟化碳可充性研究报道, 本论文首次对氟化多壁碳纳米管材料进行充放电性能研究, 在充放电电压范围为 1.0-5.9 V、电流密度为 40 mA/g 条件下, 观测到属于氟化碳材料的放电平台(约 3.3 V), 可逆容量达 500-700 mAh/g, 证明氟化碳材料在充到高电位时具有可充性。

以具有较好晶体结构的石墨微片为碳源, 以高温气相氟化法通过控制不同氟化温度和氟化时间制备不同氟碳比例的氟化石墨微片材料, 通过称重法、EDS 和  $^{13}\text{C}$  SS-NMR 法对所制备材料的氟碳比进行确认。并对材料进行 XRD、SEM、TEM、FTIR、Raman、 $^{13}\text{C}$  SS-NMR 和  $^{19}\text{F}$  SS-NMR 等表征, 结果表明氟原子不易进入具有较好晶体结构的石墨微片材料, 需要比氟化多壁碳纳米管材料更高的氟化温度。电化学数据表明, 在电流密度为 40 mA/g, 氟化温度为 550 °C 时所制备的材料能够获得最高比能量(1724 Wh/kg); 在电流密度为 2000 mA/g, 氟化温度为 500 °C 时所制备的材料能够获得最高比功率(3823 W/kg)。

**关键词:** 锂离子电池; 锂电池; 锰酸锂; 岩盐相; 氟化多壁碳纳米管; 氟化石墨微片

## Abstract

Lithium-ion batteries are characteristics of high specific energy, high average working voltage, and long cycle life, and therefore have been widely used in portable electronic products and also expected to find a prominent role as ideal electrochemical storage systems. The layered lithium cobalt oxide is the main cathode material for present commercial lithium-ion batteries. However, due to the limited reserve of cobalt resources, and its unsafety under high-current charge-discharge and high temperature, it is necessary to develop new cathode materials with better performance. Compared to the cobalt-based and nickel-based materials, manganese-based materials are more attractive because of its safe, non-toxic, and low-cost properties. In addition, the conventional lithium-ion batteries are based on  $\text{Li}^+$  deintercalation between the positive and negative electrodes, this process limits the maximum of one  $\text{Li}^+$  transfer per formula, this greatly limiting the specific capacity of lithium-ion batteries. Significant increases in performance require radical changes in the fundamental electrochemical process, such as a conversion chemistry which may basically assure operation implying multi-electron transfer. In this thesis, lithium manganese oxides with the insertion reaction and fluorinated carbon with the conversion reaction have been synthesized and studied. The main results are summarized as follows:

A spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite was directly synthesized by hydrothermally treating a precursor of manganese oxide/carbon composite in 0.1 M LiOH solution at 180 °C for 24 h, where the precursor was prepared by reducing potassium permanganate with acetylene black. The precursor manganese oxide/carbon composite was then annealed under  $\text{O}_2$  atmosphere to remove acetylene black template, obtaining a hollow  $\text{MnO}_2$  sphere. The composite has a structure of tens of nanometers of  $\text{MnO}_2$  covering on the remaining C as evidenced by SEM and TEM. The acetylene black in the precursor composite has dual roles, i.e., it serves as a reducing agent to synthesize the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite during the

hydrothermal process, and the remaining acetylene black help to improve the electronic conductivity of the composite. The electrochemical performances of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite were also investigated and delivered a discharge capacity as high as  $83 \text{ mAh g}^{-1}$  at a current density of  $2 \text{ A g}^{-1}$  and the capacity remaining 92% after 200 charge/discharge cycles.

$\text{Li}_{1.59}\text{H}_{0.41}\text{MnO}_3$ , a  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -type cathode material was synthesized by hydrothermally treating an amorphous  $\text{MnOOH}$  in  $\text{LiOH}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  aqueous solution. The  $\text{Li}_{1.59}\text{H}_{0.41}\text{MnO}_3$  cathode showed a high discharge capacity of  $257 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $20 \text{ mA g}^{-1}$  (4.8-2.0 V), but the cyclic performance of  $\text{Li}_{1.59}\text{H}_{0.41}\text{MnO}_3$  electrode is poor. In order to improve its cycling stability, the  $\text{Li}_{1.59}\text{H}_{0.41}\text{MnO}_3$  was annealed, obtaining a  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  compound which delivered a capacity of  $148 \text{ mAh g}^{-1}$  and the capacity unchanging after 15 cycles.

The synthetic reactor for synthesizing fluorinated carbon nanotubes was successfully designed and produced. The systematic research covered the technique of synthesizing the material by vapor phase method and the essential technical factor under different temperature and time. The different samples produced were characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR, Raman,  $^{13}\text{C}$  SS-NMR, and  $^{19}\text{F}$  SS-NMR techniques. The comparison between various parameters allows determining the fluorination mechanism. Fluorine was intercalated into the outer part of the carbon nanotubes where grapheme layers were coaxial in a distance of 0.590 nm. In contrast, the inner part of the carbon nanotubes was not intercalated. The electrochemical discharge as a cathode for primary lithium battery has been investigated. The sample with the F/C ratio of 0.75 exhibits the best performances, namely, high energy and power densities. The highest specific energy density and specific power density is  $1147 \text{ Wh/kg}$  and  $8998 \text{ W/kg}$ , respectively, at a current density of  $4000 \text{ mA/g}$ . The fluorinated carbon nanotubes were also characterized for the first as a cathode material for second lithium batteries. The materials prepared at 350 and 430 °C showed a discharge plateau at ca. 3.3 V during the second cycle at a current density of  $40 \text{ mA/g}$  between 1.0 and 5.9 V.

Fluorinated graphite microflakes have been synthesized at temperatures ranging

from 400 to 550 °C. All the samples have been characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR, Raman,  $^{13}\text{C}$  SS-NMR, and  $^{19}\text{F}$  SS-NMR. The results suggest that fluorination occurs from the external walls toward the core with increasing fluorination temperatures. Their electrochemical performances as cathode materials for primary lithium batteries have been investigated at room temperature. The sample at 550 °C re-fluorinated exhibits the best specific energy density of 1724 Wh/kg at a current density of 40 mA/g. The sample re-fluorinated at 500 °C exhibits the best specific power density of 3823 W/kg at a current density of 2000 mA/g.

**Keywords:** Lithium-ion battery; Lithium battery; Lithium manganese oxide; Rock-salt; Fluorinated carbon nanotubes; Fluorinated graphite microflake



厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 锂离子电池简介

#### 1.1.1 锂离子电池的发展

锂是标准还原电位最负( $E^0 = -3.05 \text{ V}$ )，密度最轻( $\rho = 0.534 \text{ g/cm}^3$ )的金属，以金属锂作为负极的锂电池具有高的电池电压和能量密度。锂电池的研究历史可以追溯到 20 世纪 50 年代，于 70 年代进入实用化，因其具有比能量和比功率高、电池工作电压高、放电电压平稳、工作温度范围宽、储存寿命长等优点，现已商品化的主要有  $\text{Li-I}_2$ 、 $\text{Li-Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Li-(CF}_x)_n$ 、 $\text{Li-MnO}_2$ 、 $\text{Li-SO}_2$  和  $\text{Li-SOCl}_2$  六种锂电池，被广泛应用于医疗、电子、通讯、航空和军事等领域<sup>[1]</sup>。

锂离子电池则是在锂电池基础上发展起来的一类新型电池。锂离子电池与锂电池在原理上具有相同之处，两种电池都采用一种能与锂离子结合的金属氧化物、硫化物或氟化物作为正极，采用一种有机溶剂-无机盐体系作为电解质。而两种电池的不同之处在于锂离子电池采用可使锂离子脱嵌的碳材料代替纯锂作为负极。如果对以金属锂为负极的锂电池进行充电，金属锂会在锂负极上沉积，并会产生枝晶锂，枝晶锂可能穿透隔膜，造成电池内部短路，以致发生爆炸<sup>[2]</sup>。锂电池在二次电池中的运用可以追溯到 20 世纪 70 年代，由 Whittingham 提出，以金属锂为负极， $\text{TiS}_2$  为正极，该电池体系具有高的比能量，但是由于锂枝晶的产生，存在严重安全隐患<sup>[3]</sup>。这种以锂电池作为二次电池的尝试最终以加拿大 Moli Energy 公司的  $\text{Li-MoS}_2$  电池在 1989 年发生起火事故而宣告失败。

围绕如何解决锂金属负极枝晶，提高电池的安全可靠性等问题，锂离子电池应运而生。在锂离子电池研究过程中，有两个研究小组的研究工作具有重要意义。首先，1980 年，Goodenough 研究小组首次提出以  $\text{LiCoO}_2$  为正极材料<sup>[4]</sup>。紧接着在 1981 年，贝尔实验室的 Samar 首先将石墨用于锂离子电池负极材料<sup>[5]</sup>，这一发现彻底解决了锂电池锂枝晶问题，极大提高了电池的安全可靠性。在 20 世纪 90 年代初，用过渡金属氧化物为正极和可插入式碳材料为负极的“摇椅式”电池体系概念逐渐形成。1990 年，日本 Nagaura 等人研制成以石油焦为负极、钴酸锂为

正极的锂离子二次电池，并在Sony公司成功商业化生产<sup>[6]</sup>。

锂离子电池问世以来，由于其具有高的放电平台及高的比能量，受到各界广泛关注和研究，大量资金支持促使锂离子电池的性能得到极大提高。在短短几年实现了大规模商品化生产，如今锂离子电池在人类的生产生活中扮演着重要角色，广泛运用于移动电话、笔记本电脑、摄影机、数码相机、MP3、MP4 等便携式电子设备中。如图 1-1 所示，锂离子电池产量以每年 10 亿支速度增加。

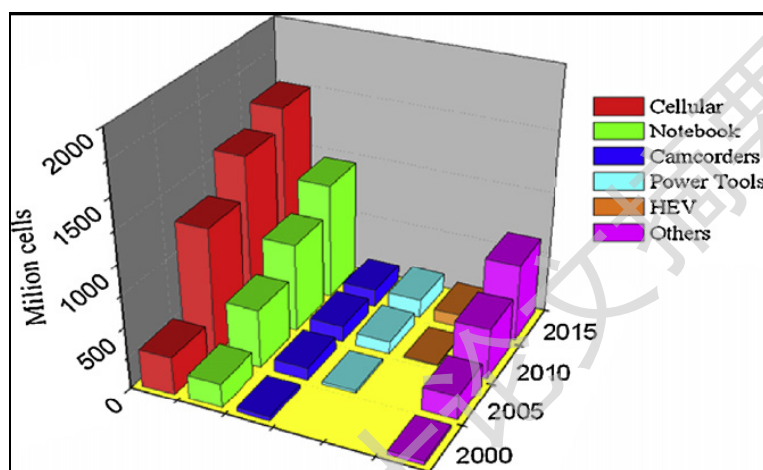


图 1-1 锂离子电池在电子消费市场和电动汽车市场销售趋势<sup>[7]</sup>。

当前，一方面由于化石类能源日益紧缺和石油供应国政治局势不断恶化；另一个方面使用化石类能源产生的二氧化碳气体而产生的温室效应，如从 1970 年到 2005 年这 30 年期间大气中二氧化碳浓度提高了两倍，这一结果直接导致全球气温持续上升并加剧了气候的急剧恶化，这些因素都加剧对新能源汽车的需求。锂离子电池被认为是理想的电化学储能系统，多个国家和地区投入大量资金和人力来支持企业和研究单位共同开发电动汽车用锂离子电池。

随着社会发展和科技进步，电子设备逐渐向小型化发展，传统脱嵌式电化学反应过程的锂电池已经不能满足人们的需求，通过化学可逆转换反应提供电能的锂电池已经被提出并研究，转换反应能够实现多个电子交换，具有较高比能量。简单说，就是从常规  $\text{Li}^+ + e + \text{MeX}_2 \leftrightarrow \text{LiMeX}_2$  电化学脱嵌过程转变为  $x\text{Li}^+ + xe + \text{MeX}_x \leftrightarrow x\text{LiX} + \text{Me}$  化学转换反应过程。这个化学转换反应过程是由 Tarascon 研究小组首先提出，并开展大量的研究工作<sup>[8-10]</sup>，多种金属氧化物，硫化物，氮化物，磷化物和氟化物被用来研究开发。随着锂电池研究开发不断深入，

电子储能设备运用范围不断扩大，如医疗领域，机器人领域和太空领域，锂电池将拥有更美好的明天。

### 1.1.2 锂离子电池工作原理

锂离子电池主要由负极、电解液、隔膜、正极组成，通过 $\text{Li}^+$ 在正负极材料中的嵌入和脱出来实现可充性。常规锂离子电池是由负极石墨，正极锂过渡金属氧化物 ( $\text{LiMO}_2$ , e.g.  $\text{LiCoO}_2$ )和由电解质锂盐(e.g.  $\text{LiPF}_6$ )溶解在有机溶剂(e.g. 碳酸乙烯酯—碳酸二甲酯, EC-DMC) 所组成的电解液，以及具有隔离作用的隔膜组成。图 1-2 是锂离子电池工作原理示意图，在充电时正极材料中的 $\text{Li}^+$ 开始脱离正极，进入电解液并透过隔膜向负极方向迁移，在负极上捕获一个电子而被还原为Li并存贮在具有层状结构的石墨负极中，反之为放电过程。在锂离子迁移过程中没有发生氧化还原过程，发生变化的是正极材料中过渡金属离子，它们通过价态变化来实现电子得失，保持电池体系电荷平衡。

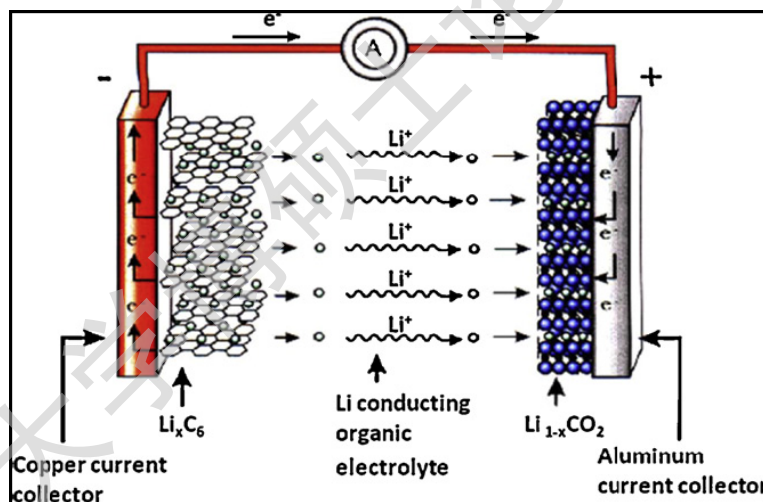
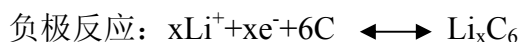
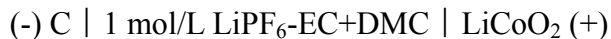


图 1-2 锂离子电池工作原理图<sup>[7]</sup>

以 $\text{LiCoO}_2$ 为正极材料，C为负极，锂离子电池充放电化学反应式如下：



### 1.1.3 锂离子电池优缺点

锂离子电池与其它二次电池相比，具有以下优点<sup>[11,12]</sup>：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库